

**Rapid sample preparation for analysis of objects being restored,
especially wall paintings and wood sculptures**

Patent Number: DE19743590

Publication date: 1999-05-06

Inventor(s):

Applicant(s):: ENGEL BRIGITTE (DE)

Requested Patent: ☐ DE19743590

Application Number: DE19971043590 19971002

Priority Number(s): DE19971043590 19971002

IPC Classification: G01N1/36 ; G01N1/28 ; C08L33/10

EC Classification: G01N1/06, G01N1/36

Equivalents:

Abstract

The sample is embedded in transparent hardening plastic. On setting, it is very thinly sectioned (5) using a saw.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 197 43 590 A 1

61 Int. Cl.⁶
G 01 N 1/36
G 01 N 1/28
C 08 L 33/10

21 Aktenzeichen: 197 43 590.4
22 Anmeldetag: 2. 10. 97
43 Offenlegungstag: 6. 5. 99

DE 197 43 590 A 1

71 Anmelder:
Engel, Brigitte, 32805 Horn-Bad Meinberg, DE
74 Vertreter:
Brandt, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 33607 Bielefeld

72 Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

58 Entgegenhaltungen:

DE 40 32 300 C2
DE 27 13 717 C2
DE 1 97 43 028 A1
DE 28 47 974 A1
EP 00 26 420 A1

BOELLAARD, J.W., HIRSCH, Th. v.: Die Herstellung histologischer Schnitte von nicht entkalkten Knochen mittels Einbettung in Methacrylsäure-ester. In: Mikroskopie, Bd. 13 (1959), S. 386-391; FREUND: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Teil I, 1957, S. 640 u. 677;

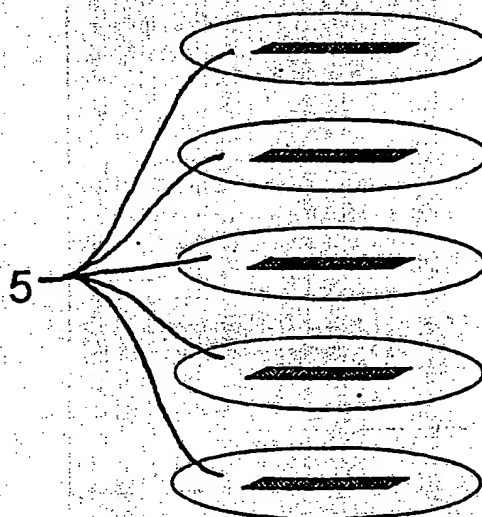
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von Proben zur Analyse von Restaurierungsobjekten

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Proben zur Analyse von Restaurierungsobjekten aus mineralischem Gefüge mit harten und weichen Anteilen in der Kunststofftechnologie vorgestellt, bestehend aus den Verfahrensschritten, daß die zu analysierende Probe (2) in einen transparenten, schnell aushärtenden, zur Gruppe der Kaltpolymerisate gehörenden Kunststoff (9, 6) eingebettet wird und daß die in den Kunststoff eingebettete Probe (2) nach der Aushärtung des Kunststoffes durch ein Sägemikrotom in mindestens drei sehr dünne Probenschnitte mit einer Schichtdicke im Größenbereich von 100-500 nm zerlegt wird.

Die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte erlauben es erstmalig, aus einer einzigen Probe eines Kunstobjektes mehrere sehr dünne Probenschnitte zu erhalten, die unterschiedliche chemische Untersuchungen eines einzelnen Probenstückes ermöglichen. Darüber hinaus wird für die Herstellung eines einzigen Querschnittsegmentes durchschnittlich weniger als die Hälfte des bisherigen Probenmaterials benötigt. Mehrere dünn Probenschnitte können erstmalig gegenübergestellt und miteinander verglichen werden.



DE 197 43 590 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Proben zur Analyse von Restaurierungsobjekten, insbesondere Wandmalereien und Holzskulpturen.

Wandmalereien, Holzskulpturen, alte Gemälde, aber auch andere Kunstobjekte unterliegen im Lauf der Zeit seit ihrer Gestaltung, bedingt beispielsweise durch Lichteinwirkung, bestimmte atmosphärische Bedingungen sowie Stoffwechselprozessen Schädigungen unterschiedlichen Ausmaßes. Derartige zu Schädigungen führende Einflüsse leiten sich aus vielfältigen dynamischen Prozessen chemischer, physikalischer und mikrobieller Art in den Kunstwerken selbst oder ihrer direkten Umgebung ab. So werden beispielsweise Wandmalereien (Fresken) in Kirchen durch unterschiedliche Beheizungen geschädigt. In extremer Weise sind Fassadenmalereien anfällig für Schädigungen, da sie extremen Witterungsbedingungen ausgesetzt sind.

Für die Restaurierung derartiger Kunstobjekte ist es von größter Bedeutung, daß identische, systemimmanente Werkstoffe zur Restaurierung verwendet werden, da anderenfalls sich nach einigen Jahren der restaurierte Bereich deutlich und in unerwünschter Weise von den verbliebenen ursprünglichen Teilen des Kunstobjektes abhebt. Voraussetzung für die Verwendung derartiger geeigneter Werkstoffe ist eine exakte chemische bzw. biochemische Analyse der vom Künstler verwendeten Materialien und insbesondere bei Wandmalereien und Gemälden eine Identifizierung und Darstellung der übereinander gelegten Farbschichten. Für derartige Analysen stehen aus verständlichen Gründen meistens nur geringe Probenmengen zur Verfügung.

Ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren, derartige Proben zu Analyse Zwecken herzustellen besteht darin, eine Probe aus dem Kunstobjekt mit einem geeigneten Trägermaterial, beispielsweise Kunstharz, zu verbinden und diese Probe danach soweit abzuschleifen, daß ein entsprechender Analysenquerschnitt zur chemischen oder physikalischen Bearbeitung oder zur mikroskopischen Untersuchung auf Inhaltstoffe entsteht. Mit der üblichen Schleiftechnik erhält man grundsätzlich zwei Arten von Querschnitten, nämlich einen Anschliff oder einen Dünnschliff.

Sogenannte Anschliffe besitzen eine glatte Oberfläche und stellen jeweils einen Querschnitt durch alle vorhandenen Schichten einer Probe dar. Bei diesen Schichten kann es sich um ein ganzes System handeln, bei dem beispielsweise Mauerstein, Putz, Grundierung, Hintergrund und obere Farbschicht übereinander angeordnet sind, die bei einem senkrecht zu diesen Schichten erstellten Anschliff im Querschnitt sichtbar und analysierbar sind.

Die Erstellung eines Anschliffes erfolgt dergestalt, daß die in Kunstharz eingegossene Probe nach Aushärtung des Harzes auf einer Schleifscheibe naß geschliffen wird, bis die Schleiffläche sehr nahe an der Probe liegt. Anschließend erfolgt das weitere Schleifen von Hand, wobei zunächst grobkörniges und später feinkörniges Schleifpapier verwendet wird. Während des Handschleifens muß die Probe wiederholt und unter ein Mikroskop gelegt und beurteilt werden. Dieses Verfahren ist relativ aufwendig und zeitintensiv.

Der sogenannte Dünnschliff als zweite Art, einen Querschnitt durch eine Probe zu erhalten, ist sowohl von seiner Ober- als auch von seiner Unterseite her glatt und nur etwa 30 µm dick. Derartige Dünnschliffe müssen angefertigt werden, wenn keine Auflichtvorrichtung am Mikroskop zur Verfügung steht, sondern wie üblich die Probe im Durchlichtverfahren untersucht werden muß oder aber wenn spezielle Strukturen innerhalb der Probe deutlich hervorgehoben werden sollen. Die Erstellung von derartigen Dünnschliffen ist als eine Erweiterung der Anschlifftechnik zu se-

hen. Der Anschliff wird hierbei mit der angeschliffenen Seite auf einem geeigneten Objektträger fixiert. Anschließend wird die Gegenseite der bereits geschliffenen Probe in Handarbeit soweit abgeschliffen, daß eine sehr dünne Probe auf dem Objektträger verbleibt. Zum Schleifen werden zunächst ebenfalls Schleifpapiere grober Körnung und nachfolgend Schleifpapiere feinerer Körnung verwendet. Auch dieses Niederschleifen bedarf der Kontrollen unter dem Mikroskop, solange, bis ein geeigneter Dünnschliff ausreichend geringer Stärke erreicht worden ist. Aus dem oben geschilderten Stand der Technik wird deutlich, daß eine Probe des Kunstobjektes lediglich zur Herstellung eines Dünnschliffes herangezogen werden kann. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden geringen Probenmengen nachteilig. Darüber hinaus ist das oben beschriebene Verfahren sehr zeitaufwendig, insbesondere, wenn harte mineralische Proben zu bearbeiten sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren der gattungsgemäßen Art bereitzustellen, das die Nachteile des aus dem Stand der Technik bekannten Verfahrens beseitigt und insbesondere eine bessere Ausbeute bei der Verwendung einzelner Kunstobjektproben gewährleistet. Darüber hinaus soll das erfindungsgemäße Verfahren eine höhere Effektivität bei der Herstellung von Probenquerschnitten ermöglichen und im Gegensatz zur Schleiftechnik umwelttechnische Aspekte berücksichtigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der gattungsgemäßen Art gelöst, bei dem die zu analysierende Probe in einen transparenten, aushärtbaren Kunststoff eingebettet wird und bei dem anschließend die in den Kunststoff eingebettete Probe nach der Aushärtung durch eine Sägevorrichtung in mehrere sehr dünne Probenschnitte zerlegt wird.

Die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte erlauben es erstmalig, aus einer einzigen Probe eines Kunstobjektes mehrere sehr dünne Probenschnitte zu erhalten, die unterschiedliche chemische Untersuchungen eines einzelnen Probentstückes ermöglichen. Darüber hinaus wird für die Herstellung eines einzigen Querschnittsegmentes durchschnittlich weniger als die Hälfte des bisherigen Probenmaterials benötigt. Mehrere dünne Probenschnitte können erstmalig gegenübergestellt und miteinander verglichen werden.

Weitere spezielle Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche.

Es hat sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, die Lage der einzelnen Probenschnitte in parallel zueinander angeordnete Schnittebenen zu legen. Hierdurch wird eine optimale Probenausbeute erzielt. Für die Erstellung der einzelnen dünnen Probenschnitte hat sich die Verwendung eines Sägemikrotoms bewährt. Mit Hilfe einer derartigen Sägevorrichtung lassen sich Probenschnitte in einer bevorzugten Größenordnung von 250–300 µm problemlos herstellen. Die maschinelle Probenschnitterstellung erlaubt eine wesentliche Zeitersparnis bei der Herstellung einzelner Proben, im Vergleich zur Anschlifftechnik werden mindestens 10 bis 15 Minuten und im Vergleich zur Dünnschlifftechnik mindestens 20–30 Minuten Zeit eingespart.

Wird die in den Kunststoff eingebettete Probe vor der Zerlegung durch die Sägevorrichtung an einer Probenhaltervorrichtung – wie beispielsweise einer Präparateplatte – festgelegt, so erleichtert dies die Handhabung sowie die Einspannung der Probe in das Sägemikrotom.

Es hat sich zudem als vorteilhaft herausgestellt, während des Sägevorganges der Probe diese mit einer Kühl- und Reinigungsflüssigkeit zu beaufschlagen, wodurch eine Staub- oder Sägespäneimmission an die Raumluft ausgeschlossen ist, da im Rahmen des Sägevorganges entstehender Staub

mit der Kühl- und Reinigungsflüssigkeit abtransportiert wird. Es entsteht ein überaus glatter, sauberer Schnitt, dem zum Beispiel im Hinblick auf Untersuchungen auf feinste Eiweißpartikel mit Hilfe immunologischer Untersuchungsmethoden besonders große Bedeutung zukommt. Bei Anwendung der bisher üblichen Schleiftechnik kann dagegen nicht ausgeschlossen werden, daß beispielsweise Eiweißpartikel regelrecht in die Malschicht hineingerieben werden. Aus diesem Grunde können trockene Anschliffe zu falschen Beurteilungen bei der Anwendung hochsensitiver biochemischer Untersuchungen führen. Die Schichtdicke der einzelnen zu erstellenden Probenschnitte läßt sich vor jedem Sägevorgang am Sägemikrotom exakt einstellen. Hierdurch wird das Risiko ausgeschlossen, daß der Probenersteller seine Probe unbeabsichtigt zerstört, wie dies bei der Schleiftechnik durch zu intensives Schleifen nicht ausgeschlossen werden kann.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand der beigelegten Zeichnung näher beschrieben.

Die Figur zeigt in den mit a-d bezeichneten Teilbereichen schematisch die einzelnen Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In der Abb. a ist zunächst eine Einbettungsform 1 von vorzugsweise zylinderförmiger Gestalt gezeigt, in die zunächst bis zu einer gewissen Schichthöhe flüssiger Kunststoff 9 eingefüllt wird. Dieser Kunststoff 9 hat etwa eine Aushärtungszeit von 10 Minuten. Im Laufe dieser Zeit verändert sich die Viskosität des Kunststoffes von einer dünnflüssigen Phase über eine zähflüssige Zwischenphase bis zur endgültigen festen Phase am Ende der Aushärtung. Während der Zeitspanne, in der der Kunststoff eine zähflüssige Konsistenz aufweist, wird eine Probe 2 eines zu analysierenden Kunstobjektes in die innerhalb der Einbettungsform 1 befindliche zähflüssige Kunststoffschicht 9 eingesetzt. Die zähflüssige Konsistenz erlaubt die genaue Fixierung der Probe 2 innerhalb der Einbettungsform 1, so daß die Probe 2 auch bestimmte spezielle Winkellagen innerhalb der Einbettungsform 1 einnehmen kann, die für die nachfolgende Querschnittsgestaltung der zu analysierenden Probenstücke vorteilhaft ist. Die Einlagerung der Probe 2 innerhalb der Einbettungsform 1 ist in der Teilabbildung b dargestellt.

Die Abb. c zeigt, daß die Einbettungsform 1 nach Fixierung der Probe 2 mit weiterem Kunststoff 6 aufgefüllt wird, bis die Probe 2 vollständig von diesem umschlossen ist. Nach Aushärtung des nachgefüllten Kunststoffes und Entfernen der Einbettungsform 1 ergibt sich ein kompakter Kunststoffblock mit darin angeordneter Probe 2. Dieser Kunststoffblock kann nun direkt in eine entsprechende Sägevorrichtung wie beispielsweise ein Sägemikrotom eingespannt werden. Eine derartige Sägevorrichtung besitzt eine diamantbeschichtete Innenlochsäge, die peripher gespannt ist und deswegen trotz geringer Dicke von nur 300 µm eine ausgezeichnete Stabilität besitzt. Während des eigentlichen Sägevorganges wird der Kunststoffblock mit einer langsamen Geschwindigkeit gegen die rotierende Säge geführt.

Neben der direkten Einspannung des Kunststoffblockes kann es von besonderem Vorteil sein, den ausgehärteten Kunststoffblock mit Hilfe eines speziellen Klebers auf eine Präparateplatte, vorzugsweise aus Kunstharz aufzukleben. Diese Präparateplatte läßt sich besonders einfach in eine vorhandene Sägevorrichtung einpassen und erleichtert zusätzlich die Handhabung während des Sägevorganges.

Vor Beginn des eigentlichen Sägevorganges wird die Schichtdicke des Schnittsegmentes festgelegt.

Die Zuführung von Kühl- und Reinigungsflüssigkeit während des Sägevorganges dient zum einen dazu, durch Spülen der Schnittkante eventuell anfallendes Schleifmehl zu entfernen sowie eine Überhitzung des zu schneidenden Objek-

tes zu vermeiden. Darüber hinaus hat die Verwendung der Kühlflüssigkeit den Vorteil, den Verschleiß des Sägeblattes zu verringern. Ein einzelner Schnittvorgang dauert etwa 15 Minuten, nur während dieser Zeit ist die Probe der Kühl- und Reinigungsflüssigkeit ausgesetzt.

Die Abb. d zeigt schematisch den wesentlichen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Kunststoffblock der Abb. c ergibt mehrere, in dem hier dargestellten Beispiel fünf einzelne Probenschnitte 5, an denen jeweils unterschiedliche chemische Analysen, Anfärbungen oder dergleichen durchgeführt werden können. Für die Herstellung eines einzelnen Querschnittsegmentes werden durchschnittlich weniger als die Hälfte des bisherigen Probenmaterials benötigt.

Die Sägetechnik gewährleistet erstmals die Möglichkeit, auch extrem harte Werkstoffe bzw. Proben wie zum Beispiel Mineralien mit einer maximalen Härte von 9 (MOHS) zu schneiden, was insbesondere für die Darstellung von Farbschichten, die auf hartem Mauerputz gemalt worden sind, äußerst vorteilhaft ist.

Die in der Abb. d dargestellten fertigen Probenschnitte 5 liegen in diesem Ausführungsbeispiel in parallel zueinander liegenden Ebenen. Natürlich ist es denkbar, bei Bedarf einzelne Probenschnitte durch Umspannen des Kunststoffblockes auf der Sägevorrichtung in schrägen Ebenen zueinanderliegend zu erzeugen.

Die Dicke der einzelnen Probenschnitte liegen für die weitere Bearbeitung und mikroskopische Betrachtung im Rahmen des Aufschliffverfahrens vorteilhafterweise im Bereich von 250-300 µm. Als transparenter Kunststoff sind insbesondere zur Gruppe der Kaltpolymerisate zählende Stoffe geeignet. Vorzugsweise kann ein Polymethylacrylat eingesetzt werden, welches hinsichtlich Ver- und Bearbeitung besondere Vorteile aufweist.

Das anhand der schematischen Zeichnung erläuterte erfindungsgemäße Verfahren bietet somit im Gegensatz zur üblichen Schleiftechnik wesentlich umfangreichere Beurteilungsmöglichkeiten der zu analysierenden Probe bei deutlich geringerer Menge an Probenmaterial, leichterem Handling und geringerem Zeit- und Materialaufwand.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Proben zur Analyse von Restaurierungsobjekten, insbesondere Wandmalereien und Holzskulpturen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu analysierende Probe (2) in einen transparenten, aushärtbaren Kunststoff (9, 6) eingebettet wird und daß die in den Kunststoff eingebettete Probe (2) nach der Aushärtung des Kunststoffes durch eine Sägevorrichtung in mehrere sehr dünne Probenschnitte (5) zerlegt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sägevorrichtung ein Sägemikrotom ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenschnitte (5) eine Schichtdicke im Größenbereich von 100 bis 500 µm, vorzugsweise 250 bis 300 µm, aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenschnitte (5) in parallel zueinander angeordneten Schnittebenen angeordnet sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Kunststoff eingebettete Probe (2) vor der Zerlegung in die einzelnen Probenschnitte (5) an einer Probenhaltevorrichtung, vorzugsweise einer Präparateplatte, festgelegt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da-

durch gekennzeichnet, daß während des Zerlegungsvorgangs der Probe (2) diese mit einer Kühl- und Reinigungsflüssigkeit beaufschlagt wird und daß nach Beendigung des Zerlegungsvorgangs die einzelnen Probenschnitte (5) getrocknet und an einem Probenträger fixiert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der transparente Kunststoff zur Gruppe der Kaltpolymerisate zählt und vorzugsweise ein Polymethylacrylat ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

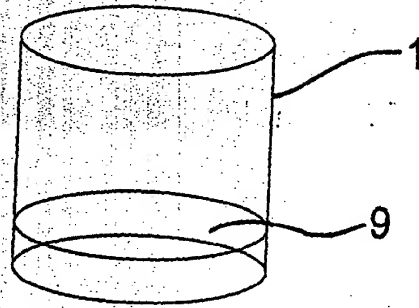
50

55

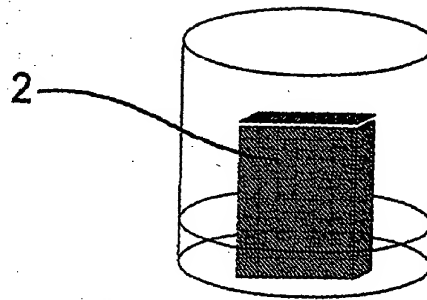
60

65

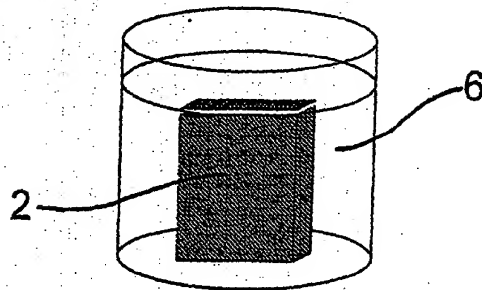
- Leerseit -



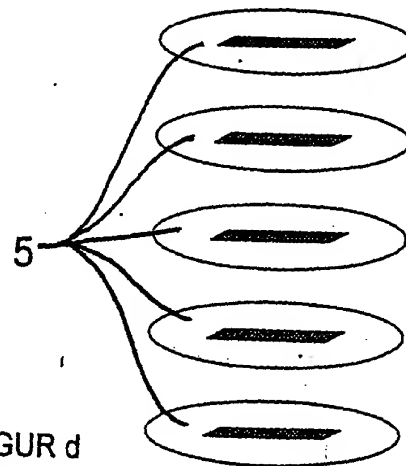
FIGUR a



FIGUR b



FIGUR c



FIGUR d